

## Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 5. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

### Synthese neuer Nonafulvene\*

Gabriele Sabbioni\*\*, Albin Otter und Markus Neuenschwander\*\*\*

Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

Prof. Dr. Rudolf Signer zum 80. Geburtstag gewidmet.

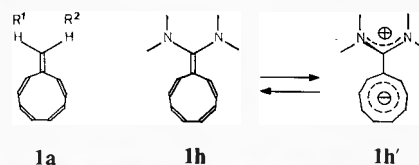
#### Abstract

A series of new nonafulvenes **1b–1g** have been prepared by means of 3 synthetic procedures. The <sup>1</sup>H-NMR-spectra of compounds **1b–1g** have been analysed and assigned at 400 Mc.

#### 1. Einleitung

Nonafulven **1a** [3] und 10,10-Bis(dimethylamino)nonafulven **1h** [4] zeichnen sich durch ein unterschiedliches spektroskopisches Verhalten aus. Während die <sup>1</sup>H- und

<sup>13</sup>C-NMR-Spektren des Grundkörpers keine Solvens- und Temperaturabhängigkeit aufweisen, wird das spektroskopische Verhalten von **1h** sehr ausgeprägt durch Lösungsmittel und Temperatur beeinflusst [4]. Zur Erklärung dieses Phänomens wurde – in Analogie zum Verhalten von Nonafulvenolaten [5] – ein Gleichgewicht zwischen olefinischem Nonafulven **1h** und ladungsgeladentem Dipol **1h'** in Betracht gezogen [6].



\* Eingegangen am 15. Februar 1983 – Vorläufige Mitteilung = 39. Mitt. über Fulvene und Fulvalene, 38. Mitt. [1].

\*\* Teil der Dissertation [2].

\*\*\* Korrespondenzautor: Prof. Dr. M. Neuenschwander.

Verbindung	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>1i</b> [7]	SMe	SMe
<b>1k</b> [6]	OSiMe <sub>3</sub>	Me
<b>1l</b> [6]	OSiMe <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>1m</b> [6]	OSiMe <sub>3</sub>	OSiMe <sub>3</sub>
<b>1n</b> [6]	OSiMe <sub>3</sub>	OMe
<b>1o</b> [6]	NMe <sub>2</sub>	H
<b>1p</b> [6]	OEt	NMe <sub>2</sub>

Zur eingehenden Untersuchung des Phänomens wären Verbindungen von Interesse, die einen sukzessiven Übergang von **1a** zu **1h** ermöglichen. Die in den letzten Jahren hergestellten Nonafulvene **1i-1p** [6, 7] zeigen jedoch keine signifikante Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeit der Spektren an.

## 2. Synthese von Nonafulvenen über Carbeniumionen\*

In Analogie zu vielen erfolgreichen Synthesen von Pentafulvenen [8] bietet sich die Umsetzung von Cyclononatetraenid (CNT) mit entsprechend substituierten Carbeniumionen an. Wider Erwarten gelingt jedoch nur die Synthese von **1g** im Eintopfverfahren mit ansprechenden Ausbeuten. Die andern Carbeniumionen reagieren mit CNT zu den in Tabelle 1 aufgeführten Nonafulven-Vorstufen. Die Weiterreaktion zu Fulvenen erfolgt nur im Falle des 10-Methoxy-nonafulvens **1e** unter basischen Bedingungen. Mit den handelsüblichen Basen allein entstehen aus **3**, **4** oder **5** keine Nonafulvene. Wird jedoch eine Methoxygruppe vorgängig mit einer geeigneten Lewis-Säure komplexiert, so führt die anschließende basische Eliminierung oft zum Austritt der Abgangsgruppe. Auf diese Weise können die Nonafulvene **1e** und **1f** isoliert werden.

Tabelle 1: Reaktion von Carbeniumionen mit CNT (THF, -20°C)<sup>a</sup>

Elektrophil	subst. Cyclononatetraen	Ausbeute
(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> CH <sup>+</sup> <sup>b</sup>	<b>2</b>	64 %
(CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> C <sup>+</sup> <sup>b</sup>	<b>3</b>	62 %
CH <sub>3</sub> O(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)C <sup>+</sup> <sup>b</sup>	<b>4</b>	54 %
CH <sub>3</sub> S(SCH=CH)C <sup>+</sup> <sup>c</sup>	<b>5</b>	70 %

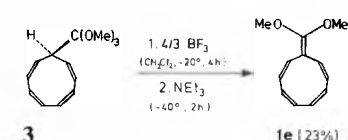
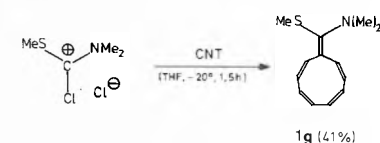
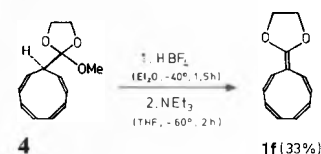
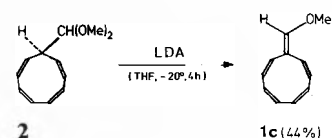
a) CNT = Cyclononatetraenid; ccct-CNT = cis,cis,cis,trans-Cyclononatetraenid, THF = Tetrahydrofuran; Gegenion der Carbeniumionen ist meist BF<sub>4</sub><sup>-</sup>.

b) Nucleophil: all-cis-Li-CNT

c) Nucleophil: ccct-Na-CNT

Dieses Verfahren weist folgende Vorteile auf: Einmal sind die Carbeniumionen leicht zugänglich. Ferner lassen sich die Cyclononatetraen-Vorstufen mit guten Ausbeuten darstellen. Bei der Umsetzung chlorhaltiger Carbeniumionen bildet sich zudem glatt das Fulven (vgl. auch: [4]). Problematisch ist dagegen die Eliminierung von Methanol, insbesondere bei Cyclononatetraenen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten.

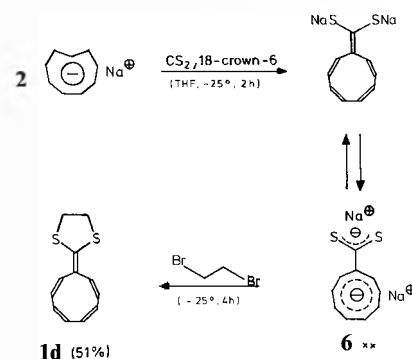
\* Zahlreiche weitere Versuche zur Synthese von Nonafulvenen, u. a. von Verbindungen des Typs **1d** und **5**, sind bereits von K. Hafner und H. Tappe unternommen worden. (H. Tappe, Dissertation Darmstadt 1972).



niumionen bildet sich zudem glatt das Fulven (vgl. auch: [4]). Problematisch ist dagegen die Eliminierung von Methanol, insbesondere bei Cyclononatetraenen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten.

## 3. Umsetzung von Cyclononatetraenid mit elektrophilen Neutralkmolekülen

Die erfolgreiche Synthese von 10,10-Bis(methylthio)nonafulven **1i** [7] zeigt, dass sich genügend elektrophile Neutralkmoleküle mit CNT umsetzen lassen. Analog wird 10,10-(1,2-Ethylendithio)nonafulven **1d** ausgehend von ccct-Na-CNT, CS<sub>2</sub> und 1,2-Dibromethan dargestellt. Die Reaktion mit Schwefelkohlenstoff führt zum Dinatriumsalz **6**, welches ohne Isolierung alkyliert wird.

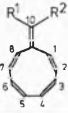


## 4. Synthese von Nonafulvenen aus Acetoxy-halogen-alkanen

Acetoxy-halogen-alkane haben sich als reaktive Elektrophile zur Synthese vieler Pentafulvene [9] sowie der Grundkörper Heptafulven [10], Sesquifulven [10] und

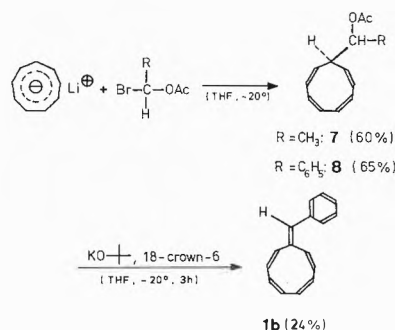
\*\* Die Zwischenstufe wurde nicht isoliert.

Tabelle 2:  $^1\text{H-NMR}$ -Daten ( $\delta$  in ppm) der Nonafulvene **1b–1g** bei 400 MHz

			H <sup>10</sup>	H <sup>1</sup>	H <sup>8</sup>	H <sup>3</sup>	H <sup>6</sup>	H <sup>4</sup>	H <sup>5</sup>	H <sup>2</sup>	H <sup>7</sup>
H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>1b</b> <sup>a)</sup>	6,58	6,31	6,11	6,00	5,63	6,19	6,00	6,04	5,77
H	OMe	<b>1c</b> <sup>b)</sup>	6,22	6,19	5,73	5,73	5,39	6,08	5,98	5,91	5,73
S-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -S		<b>1d</b> <sup>c)</sup>	—	6,05		5,99		5,81		5,58	
OMe	OMe	<b>1e</b> <sup>a)</sup>	—	6,08		6,01		5,78		5,49	
O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O		<b>1f</b> <sup>a)</sup>	—	6,04		5,99		5,73		5,32	
SMe	NMe <sub>2</sub>	<b>1g</b> <sup>a)</sup>	—	6,17		6,03		5,76		5,48	

a) d<sub>6</sub>-Aceton, -40°; b) CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -30°; c) d<sub>6</sub>-Aceton, -30°.

Nonafulven [3] sehr bewährt. Bei Versuchen zur Synthese von sterisch anspruchsvollen Nonafulvenen werden jedoch die Grenzen des Verfahrens aufgezeigt: Wohl lassen sich die Vorstufen **7** und **8** mit zufriedenstellenden Ausbeuten isolieren, doch erweist sich die Elimination von Essigsäure als sehr schwierig. Dieser Reaktionsschritt ist bei 10-Phenyl-nonafulven **1b** noch möglich, das ausgehend von **8** mittels Kalium-t-butylat/Kronenether mit 24 % Ausbeute zugänglich ist. Alle Versuche, 10-Methylnonafulven herzustellen, sind bisher gescheitert.



## 5. Erste spektroskopische Ergebnisse

Die spektroskopischen Daten ( $^{13}\text{C-NMR}$ ,  $^1\text{H-NMR}$ , UV, MS) bestätigen die Struktur der neuen Nonafulvene **1b–1g**. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind bei 100 MHz sehr komplex und lassen sich erst bei 400 MHz analysieren (Tabelle 2). Dabei fällt auf, dass die Ringprotonen H<sup>1</sup>–H<sup>8</sup> aller Nonafulvene im engen Bereich von 6,3–5,3 ppm absorbieren, wobei H<sup>2</sup>/H<sup>7</sup> meist bei höchstem Feld zu finden sind. Elektronendonator-Gruppen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> beeinflussen vor allem H<sup>2</sup>/H<sup>7</sup> und H<sup>4</sup>/H<sup>5</sup> und führen beim Übergang von **1b** zu **1f** zu Hochfeld-Verschiebungen von 0,6 bzw. 0,4 ppm. Dieser Effekt könnte auf Ladungsdichteunterschiede der entsprechenden Zentren zurückgehen. Im Gegensatz zu **1h** werden die Signallagen von **1b–1g** bei Variation der Temperatur oder Solvenspolarität jedoch nur wenig beeinflusst. In derselben Richtung

weisen die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **1c–1g**, wo die Ring-C-Atome C<sup>1</sup>–C<sup>8</sup> aller Nonafulvene im engen Intervall von 129,2–120,8 ppm liegen. Im Vergleich zum Grundkörper **1a** [3] (130,6–126,6 ppm) treten nur geringe Verschiebungen nach hohem Feld auf.

Überraschenderweise sind in den NMR-Spektren von **1g** bei -40° für H<sup>1</sup>–H<sup>8</sup> und C<sup>1</sup>–C<sup>8</sup> nur vier Signale zu erkennen. Beim Abkühlen auf -85° tritt im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum eine Verdoppelung bzw. Verbreiterung dieser Signale ein. Dieser Effekt weist darauf hin, dass  $\Delta G^\ddagger$  für die Rotation um C<sup>9</sup>–C<sup>10</sup> bereits recht klein ist. Somit ist 10-Methylthio-10-dimethylamino-nonafulven **1g** bisher die erste Verbindung, die ihre Mittelstellung zwischen **1a** und **1h** zu erkennen gibt.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekte 2.621-0.80 und 2.009-0.78) für die grosszügige Unterstützung der Arbeit.

## Literatur

- 1 C. Keller und M. Neuenschwander: *Chimia* 36, 119 (1982).
- 2 G. Sabbioni: Dissertation, Bern (1982).
- 3 M. Neuenschwander und A. Frey: *Chimia* 29, 212 (1975); *ibid.* 28, 117, 119 (1974).
- 4 K. Hafner und H. Tappe: *Angew. Chem.* 81, 564 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 593 (1969); H. Tappe: Dissertation, TH Darmstadt (1972).
- 5 F. Heidenhain: Dissertation, München (1979); G. Boche, F. Heidenhain, W. Thiel und R. Eiben: *Chem. Ber.* 115, 3167 (1982).
- 6 G. Boche, F. Heidenhain und B. Staudigl: *Tetrahedron Letters* 1979, 4201; *Chem. Ber.* 115, 3191 (1982).
- 7 R. W. Millar und M. Neuenschwander: *Chimia* 33, 54 (1979).
- 8 P. Yates: Fulvenes, in *Advances in Alicyclic Chem.*, Academic Press (1968), dort weitere Zitate; K. Hartke und G. Salomon: *Chem. Ber.* 103, 133 (1970).
- 9 R. Kyburz, H. Schaltegger und M. Neuenschwander: *Helv. Chim. Acta* 54, 1037 (1971); M. Neuenschwander und R. Iseli: *ibid.* 60, 1061 (1977).
- 10 W. K. Schenk, R. Kyburz und M. Neuenschwander: *Helv.* 58, 1099 (1975).